

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-223303

(P2000-223303A)

(43) 公開日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 C 7/02		H 0 1 C 7/02	3 K 0 9 2
H 0 5 B 3/14		H 0 5 B 3/14	A 5 E 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平11-20600	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成11年1月28日 (1999.1.28)	(72) 発明者	繁田 徳彦 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74) 代理人	100082865 弁理士 石井 陽一
		Fターム (参考)	3K092 PP20 QB19 QB21 QB68 QB73 QB79 RF02 RF09 RF23 VV19 VV40 5E034 AA07 AB01 AC10 AC17 DA03 DE01 DE05

(54) 【発明の名称】 有機質正特性サーミスタ

(57) 【要約】

【課題】 室温抵抗が十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、抵抗増加後のNTC特性が見られず、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタを提供する。

【解決手段】 本発明の有機質正特性サーミスタは、熱硬化性高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスバイク状の突起を有する導電性粒子を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含む有機質正特性サーミスタ。

【請求項2】 前記低分子有機化合物の融点が40～200℃である請求項1の有機質正特性サーミスタ。

【請求項3】 前記低分子有機化合物の分子量が4,000以下である請求項1または2の有機質正特性サーミスタ。

【請求項4】 前記低分子有機化合物が石油系ワックスまたは脂肪酸である請求項1～3のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項5】 前記熱硬化性高分子マトリックスが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂またはシリコン樹脂のいずれかである請求項1～4のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項6】 前記低分子有機化合物の重量が、前記熱硬化性高分子マトリックスの重量の0.2～2.5倍である請求項1～5のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項7】 前記スパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連なっている請求項1～6のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度センサーや過電流保護素子として用いられ、温度上昇とともに抵抗値が増大するPTC (positive temperature coefficient of resistivity) 特性を有する有機質正特性サーミスタに関する。

【0002】

【従来の技術】結晶性熱可塑性高分子に導電性粒子を分散させた有機質正特性サーミスタはこの分野では公知であり、米国特許第3243753号明細書および同第3351882号明細書等に開示されている。抵抗値の増大は、結晶性高分子が融解に伴って膨張し、導電性微粒子の導電経路を切断するためと考えられている。

【0003】有機質正特性サーミスタは、自己制御型発熱体、過電流保護素子、温度センサー等に利用することができる。これらに要求される特性としては、非動作時の室温抵抗値が十分低いこと、室温抵抗値と動作時の抵抗値の変化率が十分大きいこと、繰り返し動作による抵抗値の変化が小さいことが挙げられる。

【0004】こうした要求特性を満足させるために、ワックス等の低分子有機化合物を用い、バインダーとして熱可塑性高分子をマトリックスとする有機質正特性サーミスタが提案されている。このような有機質正特性サーミスタとしては、例えば、ポリイソブチレン/パラフィンワックス/カーボンブラック系(F. Bueche, J. Appl. Phys., 44, 532, 1973)、スチレン-ブタジエンラバー/パラフィンワックス/カーボンブラック系(F. Bueche, J. Polymer Sci., 11, 1319, 1973)、低密度ポリエチレン/パラフィンワックス/カーボンブラック系(K. Ohe et al., Jpn. J. Appl. Phys., 10, 99, 1971)がある。また、特公昭62-16523号、特公平7-109786号、同7-48396号、特開昭62-51184号、同62-51185号、同62-51186号、同62-51187号、特開平1-231284号、同3-132001号、同9-27383号、同9-69410号の各公報にも低分子有機化合物を使った有機質正特性サーミスタを用いた自己温度制御発熱体、限流素子等が開示されている。これらの場合は低分子有機化合物の融解により抵抗値が増大すると考えられる。

【0005】低分子有機化合物を動作物質に用いると、一般に高分子に比べて結晶化度が高いため、昇温により抵抗が増大する際の立ち上がりが急峻になるという利点がある。また、高分子は過冷却状態を取りやすいため、通常、昇温時に抵抗値が増大する温度より降温時に抵抗値が減少する温度の方が低くなるようなヒステリシスを示すが、低分子有機化合物を用いることでこのヒステリシスを抑えることができる。さらには、融点の異なる低分子有機化合物を用いれば、抵抗が増大する温度(動作温度)を簡単に制御できる。高分子の場合、分子量と結晶化度の違い、また、モノマーと共重合することによって融点が変わり、動作温度を変化させることができるが、その際、結晶状態の変化を伴うために十分なPTC特性が得られないことがある。

【0006】しかし、上記文献に開示されている有機質正特性サーミスタでは、導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が用いられているので、低い初期(室温)抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させていない。Jpn. J. Appl. Phys., 10, 99, 1971には、比抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)が 10^8 倍増加した例が示されているが、室温での比抵抗値は $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ で非常に高く、特に過電流保護素子や温度センサーに使うには実用的ではない。また、他の文献における抵抗値(Ω)あるいは比抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)の増加は、いずれも10倍以下から 10^4 倍程度の範囲であり、室温抵抗も十分低いものではない。

【0007】また、マトリックスに熱可塑性高分子を用いると、その融点では軟化・流動するため、特に高温にさらされたとき系の分散状態が変化し、特性が安定しないという問題がある。

【0008】一方、低分子有機化合物と、マトリックスとして熱硬化性高分子を用いた有機質正特性サーミスタが、特開平2-156502号、同2-230684号、同3-132001号、同3-205777号の各公報に開示されている。しかしながら、これらも導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が用いられており、抵抗変化率はいずれも1桁以下と小さく、室温抵抗も $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 前後で十分低いものではなく、低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させていない。

【0009】また、低分子有機化合物を用いず、熱硬化性高分子と導電性粒子のみで構成される有機質正特性サーミスタが、特開昭55-68075号、同58-34901号、同63-170902号、特開平2-33881号、同9-9482号、同10-4002号の各公報、米国特許4966729号明細書で提案されている。これらにおいても、導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が用いられているので、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の室温抵抗と5桁以上の抵抗変化率とを両立させた例はない。また、一般に、熱硬化性高分子と導電性粒子のみの構成では明確な融点をもつ構成物がなないため、温度-抵抗特性における抵抗の立ち上がりが鈍くなり、特に過電流保護素子や温度センサーの用途では満足な特性が得られていないことが多い。

【0010】上記のものも含め、従来の有機質正特性サーミスタでは導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が多く用いられてきたが、初期抵抗値を下げるためカーボンブラックの充填量を多くしたときに十分な抵抗変化率が得られず、低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立できないという欠点があった。また、一般の金属粒子を導電性粒子に用いた例もあるが、同じように低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させることは困難であった。

【0011】上記の欠点を解決する方法として、スパイク状の突起を有する導電性粒子を用いる方法が開示されている。特開平5-47503号公報には、結晶性重合体、具体的にはポリフッ化ビニリデンとスパイク状の突起を有する導電性粒子、具体的にはスパイク状Niパウダーとからなる有機質正特性サーミスタが開示されている。また、米国特許第5378407号明細書にも、スパイク状の突起を有するフィラメント形状のNiと、ポリオレフィン、オレフィン系コポリマー、あるいはフルオロポリマーとを用いたものが開示されている。しかしながら、これらのものでは、低い初期抵抗と大きな抵抗変化を両立させる効果は向上するものの、低分子有機化合物を動作物質に用いていないのでヒステリシスの点が不十分であり、特に温度センサーのような用途には適さない。また、動作時に抵抗が増加した後さらに加熱すると、温度上昇とともに抵抗値が減少するNTC特性(negative temperature coefficient of resistivity)を示すという問題がある。なお、上記公報および上記明細書では、低分子有機化合物を用いることは全く示唆されていない。

【0012】また、特開平5-198403号、同5-198404号公報には、熱硬化性樹脂とスパイク状の突起を有する導電性粒子とを混合してなる有機質正特性サーミスタが開示されており、9桁以上の抵抗変化率が得られている。しかしながら、フィラー充填量を多くして室温抵抗値を下げると十分な抵抗変化率が得られず、低い初期抵抗と大きな抵抗変化を両立させることは困難である。また、熱硬化性樹脂と導電性粒子とから構成さ

れているので、抵抗増加の立ち上がりも十分急峻なものではない。なお、上記公報でも、低分子有機化合物を用いることは全く示唆されていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、室温抵抗が十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、抵抗増加後のNTC特性が見られず、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタを提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明により達成される。

(1) 熱硬化性高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含む有機質正特性サーミスタ。

(2) 前記低分子有機化合物の融点が $40 \sim 200^\circ\text{C}$ である上記(1)の有機質正特性サーミスタ。

(3) 前記低分子有機化合物の分子量が4,000以下である上記(1)または(2)の有機質正特性サーミスタ。

(4) 前記低分子有機化合物が石油系ワックスまたは脂肪酸である上記(1)～(3)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(5) 前記熱硬化性高分子マトリックスが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂またはシリコン樹脂のいずれかである上記(1)～(4)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(6) 前記低分子有機化合物の重量が、前記熱硬化性高分子マトリックスの重量の0.2～2.5倍である上記(1)～(5)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(7) 前記スパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連なっている上記(1)～(6)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【0015】

【作用】本発明では、スパイク状の突起を有する導電性粒子を用いているので、その形状によりトンネル電流が流れやすくなり、球状の導電性粒子と比較して低い室温抵抗が得られる。また、導電性粒子間の間隔が球状のものと比較して大きいので、動作時にはより大きな抵抗変化が得られる。

【0016】本発明では、低分子有機化合物を含有させ、この低分子有機化合物の融解により温度上昇とともに抵抗値が増大するPTC(positive temperature coefficient of resistivity)特性を発現させているので、結晶性の熱可塑性高分子の融解によって動作させる場合に比べて温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さくなる。

また、高分子の融点変化を利用して動作温度を調整する

場合に比べ、融点の異なる低分子有機化合物を用いることなどにより容易に動作温度を調整することができる。また、熱硬化性高分子を動作物質とする場合と違って、動作時における抵抗の立ち上がりが急峻である。

【0017】さらに、本発明では、マトリックスとして熱硬化性高分子を用いる。本発明では、低分子有機化合物の融解に伴う大きな体積膨張を利用して動作時の大きな抵抗変化を得ているが、低分子有機化合物と導電性粒子のみの構成では、低分子有機化合物の熔融粘度が低いために、動作すると素子の形状が保てない。そのため、動作時の低分子有機化合物の融解による流動、素子の変形等を防ぐために、マトリックス高分子に低分子有機化合物と導電性粒子とを分散する必要がある。このマトリックス高分子に熱可塑性高分子を用いた場合、融点以上では高分子が熔融するため、特に高温安定性に問題がある。本発明では、高分子マトリックスに熱硬化性高分子を用いており、不溶不融の3次元網状マトリックス中に低分子有機化合物と導電性粒子とが分散されるため、熱可塑性高分子を用いる場合と比べて、特性安定性が非常に向上し、低い室温抵抗と動作時の大きな抵抗変化とが安定して長期に渡って維持される。

【0018】また、熱可塑性高分子マトリックスを用いた場合、抵抗が増加した後さらに加熱すると、温度上昇とともに抵抗値が減少するNTC現象を示す。また、冷却時には低分子有機化合物の融点よりも高い温度から抵抗が減少し、温度-抵抗曲線のヒステリシスが大きいく。設定温度よりも高い温度で抵抗値が復帰することは、特に保護素子として用いるときに大きな問題になりうる。NTC現象は、熱可塑性高分子と導電性粒子とを用いた系でも見られる現象で、抵抗が増加した後電流を流し続けることにより、導電性粒子が熔融状態のマトリックス中で再配列し、抵抗が減少すると考えられる。冷却時に、加熱時の動作温度よりも高い温度から抵抗値が減少するのも同じ理由と考えられる。本発明では、不溶不融の熱硬化性高分子マトリックスを用いることで、上記の欠点、つまり、抵抗増大後のNTC現象、温度-抵抗曲線のヒステリシスを大幅に改善している。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の有機質正特性サーミスタは、熱硬化性高分子マトリックス、低分子有機化合物、スパイク状の突起を有する導電性粒子を含むものである。

【0020】熱硬化性高分子マトリックスとしては、特に制限されないが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂、シリコン樹脂が好ましく用いられる。

【0021】エポキシ樹脂は、末端に反応性のエポキシ基をもつオリゴマー（分子量数百から一万程度）を各種硬化剤で硬化（架橋）したものであり、ビスフェノールAに代表されるグリシジルエーテル型、グリシジルエス

テル型、グリシジルアミン型、脂環型に分類される。用途によっては、3官能以上の多官能エポキシ樹脂も用いることができる。本発明では、これらの中でも、グリシジルエーテル型、中でもビスフェノールA型を用いることが好ましい。用いるエポキシ樹脂のエポキシ当量は100～500程度が好ましい。硬化剤は、反応機構により、重付加型、触媒型、縮合型に分類される。重付加型は、硬化剤自身がエポキシ基や水酸基に付加するもので、ポリアミン、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン、イソシアネート等がある。触媒型は、エポキシ基同士の重合触媒となるもので、3級アミン類、イミダゾール類等がある。縮合型は、水酸基との縮合で硬化するもので、フェノール樹脂、メラミン樹脂等がある。本発明では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の硬化剤としては、重付加型、特にポリアミン系および酸無水物を用いることが好ましい。硬化条件は適宜決めればよい。

【0022】このようなエポキシ樹脂、硬化剤は市販されており、例えば、油化シェルエポキシ社製エビコート（樹脂）、エビキュア、エポメート（硬化剤）、チバガイギー社製アララルダイト等がある。

【0023】不飽和ポリエステル樹脂は、主に不飽和二塩基酸もしくは二塩基酸と多価アルコールとを主体としたポリエステル（分子量1000～5000程度）を架橋の働きをするビニルモノマーに溶解したもので、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物を重合開始剤として硬化させて得られる。必要に応じて重合促進剤を併用して硬化してもよい。本発明で用いる不飽和ポリエステルの原料としては、不飽和二塩基酸としては無水マレイン酸、フマル酸が好ましく、二塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、多価アルコールとしてはプロピレングリコール、エチレングリコールが好ましい。ビニルモノマーとしてはスチレン、ジアリルフタレート、ビニルトルエンが好ましい。ビニルモノマーの配合量は適宜決めればよいが、通常、フマル酸残基1molに対して1.0～3.0mol程度である。また、合成工程におけるゲル化防止、硬化特性の調節等のためにキノン類、ヒドロキノン類等の公知の重合禁止剤が添加される。硬化条件は適宜決めればよい。

【0024】このような不飽和ポリエステル樹脂は市販されており、例えば、日本触媒製エポラック、日立化成製ポリセット、大日本インキ化学工業製ポリライト等がある。

【0025】ポリイミドは、製造方法により縮合型と付加型とに大別されるが、付加重合型ポリイミドのビスマレイミド型ポリイミドが好ましい。ビスマレイミド型ポリイミドは、単独重合、他の不飽和結合との反応、芳香族アミン類とのマイケル付加反応あるいはジエン類とのDiels-Alder反応等を利用して硬化できる。本発明では、特に、ビスマレイミドと芳香族ジアミン類との付加

反応によって得られるビスマレイミド系ポリイミド樹脂が好ましい。芳香族ジアミン類としては、ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。その合成・硬化条件は適宜決めればよい。

【0026】このようなポリイミドは市販されており、例えば、東芝ケミカル社製イミダロイ、チバガイギー社製ケレイミド等がある。

【0027】ポリウレタンは、ポリイソシアネートとポリオールとの重付加反応で得られる。ポリイソシアネートとしては、芳香族系と脂肪族系とがあるが、芳香族系が好ましく、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等が好ましく用いられる。ポリオールには、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール等があるが、ポリプロピレングリコールが好ましい。触媒は、アミン系（トリエチレンジアミン等の3級アミン系とアミン塩）でもよいが、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート等の有機金属系を用いることが好ましい。その他に、多価アルコール、多価アミン等の架橋剤等を副資材として併用してもよい。合成・硬化条件は適宜決めればよい。

【0028】このようなポリウレタンは市販されており、例えば、住友バイエルウレタン社製スミジュール、三井東圧化学社製NPシリーズ、日本ポリウレタン社製コロネート等がある。

【0029】フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒド等のアルデヒドとを反応させて得られ、合成条件によってノボラック型とレゾール型とに大別される。酸性触媒下で生成するノボラック型はヘキサメチレンテトラミン等の架橋剤とともに加熱することで硬化し、塩基性触媒下で生成するレゾール型はそれ単独で加熱または酸触媒存在下で硬化する。本発明では、どちらを用いてもよい。合成・硬化条件は適宜決めればよい。

【0030】このようなフェノール樹脂は市販されており、例えば、住友ベークライト社製スミコン、日立化成製スタンドライト、東芝ケミカル社製テコライト等がある。

【0031】シリコン樹脂は、シロキサン結合の繰り返しからなり、主にオルガノハロシランの加水分解や重縮合から得られるシリコン樹脂、また、アルキッド変性、ポリエステル変性、アクリル変性、エポキシ変性、フェノール変性、ウレタン変性、メラミン変性等の各変性シリコン樹脂、線状のポリジメチルシロキサンやその共重合体を有機過酸化物等で架橋したシリコンゴム、室温硬化（RTV）可能な縮合および付加型のシリコンゴム等がある。

【0032】このようなシリコン樹脂は市販されており、例えば、信越化学製、東レダウコーニング製、東芝シリコン製の各種シリコンゴム、シリコンレジン

等がある。

【0033】用いる熱硬化製樹脂は、所望の性能、用途に応じて適宜選択することができるが、中でも、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。また、2種以上を用いて相互に反応させた重合物であってもよい。

【0034】高分子マトリックスは上記のような熱硬化性樹脂のみで構成されることが好ましいが、場合によってはエラストマー、熱可塑性樹脂またはその混合物を含んでいてもよい。

【0035】本発明に用いる低分子有機化合物は、分子量が4000程度まで、好ましくは1000程度まで、さらに好ましくは200～800の結晶性物質であれば特に制限はないが、常温（25℃程度の温度）で固体であるものが好ましい。

【0036】低分子有機化合物としては、ワックス（具体的には、パラフィンワックスやマイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックスのような天然ワックス等）、油脂（具体的には、脂肪または固体脂と称されるもの）などがある。ワックスや油脂の成分は、炭化水素（具体的には、炭素数22以上のアルカン系の直鎖炭化水素等）、脂肪酸（具体的には、炭素数12以上のアルカン系の直鎖炭化水素の脂肪酸等）、脂肪酸エステル（具体的には、炭素数20以上の飽和脂肪酸とメチルアルコール等の低級アルコールとから得られる飽和脂肪酸のメチルエステル等）、脂肪酸アミド（具体的には、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド等）、脂肪族アミン（具体的には、炭素数16以上の脂肪族第1アミン）、高級アルコール（具体的には、炭素数16以上のn-アルキルアルコール）、塩化パラフィンなどであるが、これら自体を単独で、もしくは併用して低分子有機化合物として用いることができる。低分子有機化合物は、各成分の分散を良好にするために、高分子マトリックスの極性を考慮して適宜選択すればよい。低分子有機化合物としては石油系ワックス、脂肪酸が好ましい。

【0037】これらの低分子有機化合物は、市販されており、市販品をそのまま用いることができる。

【0038】本発明では、動作温度が好ましくは200℃以下、さらに好ましくは100℃以下であるサーミスタを目的としているため、低分子有機化合物としては、融点mpが40～200℃、さらに好ましくは40～100℃であるものを用いることが好ましい。このようなものとしては、パラフィンワックス（例えば、テトラコサンC₂₄H₅₀；mp49～52℃、ヘキサトリアコンタンC₃₆H₇₄；mp73℃、商品名HNP-10（日本精蠟社製）；mp75℃、HNP-3（日本精蠟社製）；mp66℃など）、マイクロクリスタリンワックス（例えば、商品名Hi-Mic-1080（日本精蠟社

製) ; mp 83°C、Hi-Mic-1045 (日本精蝋社製) ; mp 70°C、Hi-Mic 2045 (日本精蝋社製) ; mp 64°C、Hi-Mic 3090 (日本精蝋社製) ; mp 89°C、セラッタ104 (日本石油精製社製) ; mp 96°C、155マイクロワックス (日本石油精製社製) ; mp 70°Cなど)、脂肪酸 (例えば、ベヘン酸 (日本精化製) ; mp 81°C、ステアリン酸 (日本精化製) ; mp 72°C、パルミチン酸 (日本精化製) ; mp 64°Cなど)、脂肪酸エステル (例えば、アラキン酸メチルエステル (東京化成製) ; mp 48°Cなど)、脂肪酸アミド (例えば、オレイン酸アミド (日本精化製) ; mp 76°C) などがある。また、ポリエチレンワックス (例えば商品名三井ハイワックス110 (三井石油化学工業社製) ; mp 100°C)、ステアリン酸アミド (mp 109°C)、ベヘン酸アミド (mp 111°C)、N-N'-エチレンビスラウリン酸アミド (mp 157°C)、N-N'-ジオレイルアジピン酸アミド (mp 119°C)、N-N'-ヘキサメチレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド (mp 140°C) などもある。また、パラフィンワックスに樹脂類を配合した配合ワックスやこの配合ワックスにマイクロクリスタリンワックスを混合したものであって融点を40~200°Cにしたものも好ましく用いることができる。

【0039】低分子有機化合物は、動作温度等によって1種あるいは2種以上を選択して用いることができる。

【0040】用いる低分子有機化合物の重量は、熱硬化性高分子マトリックス (硬化剤等も含む) の合計重量の0.2~4倍、特に0.2~2.5倍であることが好ましい。この混合比が小さくなると低分子有機化合物の量が少なくなると、抵抗変化率が十分得られにくくなる。反対に混合比が大きくなると低分子有機化合物の量が多くなると、低分子化合物が熔融する際に素体が大きく変形する他、導電性粒子との混合が困難になってくる。

【0041】本発明に用いるスパイク状の突起を有する導電性粒子は、1個、1個が鋭利な突起をもつ一次粒子から形成されており、粒径の1/3~1/50の高さの円錐状のスパイク状の突起が1個の粒子に複数 (通常10~500個) 存在するものである。その材質は金属、特にNi等が好ましい。

【0042】このような導電性粒子は、1個、1個が個別に存在する粉体であってもよいが、一次粒子が10~1000個程度鎖状に連なり二次粒子を形成していることが好ましい。鎖状のものには、一部一次粒子が存在してもよい。前者の例としては、スパイク状の突起をもつ球状のニッケルパウダがあり、商品名INCO Type 123ニッケルパウダ (インコ社製) として市販されており、その平均粒径は3~7μm程度、見かけの密度は1.8~2.7g/cm³程度、比表面積は0.34~0.44m²/g程度である。

【0043】また、好ましく用いられる後者の例としては、フィラメント状ニッケルパウダがあり、商品名INCO Type 210、255、270、287ニッケルパウダ (インコ社製) として市販されており、このうちINCO Type 255、287が好ましい。そして、その一次粒子の平均粒径は、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは0.5以上4.0μm以下程度である。これらのうち、一次粒子の平均粒径は1.0以上4.0μm以下が最も好ましく、これに平均粒径0.1μm以上1.0μm未満のものを50重量%以下混合してもよい。また、見かけの密度は0.3~1.0g/cm³程度、比表面積は0.4~2.5m²/g程度である。

【0044】なお、この場合の平均粒径はフィッシュ・サブシブ法で測定したものである。

【0045】このような導電性粒子については、特開平5-47503号公報、米国特許第5378407号明細書に記載されている。

【0046】また、スパイク状の突起を有する導電性粒子の他に、補助的に導電性を付与するための導電性粒子として、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、金属被覆カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、金属被覆炭素繊維等の炭素系導電性粒子、球状、フレーク状、繊維状等の金属粒子、異種金属被覆金属 (銀コートニッケル等) 粒子、炭化タングステン、窒化チタン、窒化ジルコニウム、炭化チタン、ホウ化チタン、ケイ化モリブデン等のセラミック系導電性粒子、また、特開平8-31554号、同9-27383号公報に記載されている導電性チタン酸カリウムウィスカー等を添加してもよい。このような導電性粒子は、スパイク状の突起を有する導電性粒子の25重量%以下とすることが好ましい。

【0047】用いる導電性粒子の重量は、熱硬化性高分子マトリックスと低分子有機化合物の合計重量 (硬化剤等を含む有機成分の合計重量) の1.5~5倍であることが好ましい。この混合比が小さくなると導電性粒子の量が少なくなると、非動作時の室温抵抗を十分低くすることができなくなってくる。反対に導電性粒子の量が多くなると、大きな抵抗変化率が得られにくくなり、また、均一な混合が困難になって安定した特性が得られにくくなる。

【0048】次に、本発明の有機質正特性サーミスタの製造方法について説明する。まず、所定量の硬化前の熱硬化性樹脂、硬化剤等、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を混合、分散して塗料状とする。混合・分散は既知の方法によればよく、各種攪拌機、分散機、ミル、塗料用ロール機等が用いられる。混合中に気泡が混入した場合は真空脱泡を行う。粘度の調製のために、芳香族炭化水素、ケトン類、アルコール類等各種溶媒を用いてもよい。これをニッケルや銅等の

金属箔電極間に流し込む、または、スクリーン印刷等の塗布によりシート状にしたものを熱硬化性樹脂の所定の熱処理条件で硬化する。このとき、比較的低温で予備硬化を行った後、高温にして本硬化を行う方法もある。また、混合物のみをシート状に硬化したものに導電性ペースト等を塗布して電極としてもよい。得られたシート成形体は所望の形状に打ち抜いてサーミスタ素子とする。

【0049】また、本発明の有機質サーミスタには、本発明の特性を損なうものでなければ各種添加剤を混入してもよい。例えば、高分子マトリックス、低分子有機化合物の熱劣化を防止するために酸化防止剤を混入することでき、フェノール類、有機イオウ類、フォスファイト類（有機リン系）などが用いられる。

【0050】また、良熱導電性添加物として、特開昭57-12061号公報に記載されている窒化ケイ素、シリカ、アルミナ、粘土（雲母、タルク等）、特公平7-77161号公報に記載されているシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ベリリア、セレン、特開平5-217711号公報に記載されている無機窒化物、酸化マグネシウム等を添加してもよい。

【0051】耐久性向上のために、特開平5-226112号公報に記載されている酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化クロム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化鉛、特開平6-68963号公報に記載されている高比誘電率の無機固体、具体的には、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウム等を添加してもよい。

【0052】耐電圧改善のために、特開平4-74383号公報に記載されている炭化ホウ素等を添加してもよい。

【0053】強度改善のために、特開平5-74603号公報に記載されている水和チタン酸アルカリ、特開平8-17563号公報に記載されている酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ等を添加してもよい。

【0054】結晶核剤として、特公昭59-10553号公報に記載されているハロゲン化アルカリ、メラミン樹脂、特開平6-76511号公報に記載されている安息香酸、ジベンジリデンソルビトール、安息香酸金属塩、特開平7-6864号公報に記載されているタルク、ゼオライト、ジベンジリデンソルビトール、特開平7-263127号公報に記載されているソルビトール誘導体（ゲル化剤）、アスファルト、さらには、リン酸ビス（4-tert-ブチルフェニル）ナトリウム等を添加してもよい。

【0055】アーク調節制御剤としては、特公平4-28744号公報に記載されているアルミナ、マグネシア水和物、特開昭61-250058号公報に記載されている金属水和物、炭化ケイ素等を添加してもよい。

【0056】金属害防止剤として、特開平7-6864

号公報に記載されているイルガノックスMD1024（チバガイギー製）等を添加してもよい。

【0057】また、難燃剤として、特開昭61-239581号公報に記載されている三酸化二アンチモン、水酸化アルミニウム、特開平5-74603号公報に記載されている水酸化マグネシウム、さらには、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジブROMフェニル）プロパン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のハロゲン含有する有機化合物（重合体を含む）、リン酸アンモニウム等のリン系化合物等を添加してもよい。

【0058】これら以外にも、硫化亜鉛、塩基性炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミノシリケート粘土（雲母、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト等）、ガラス粉、ガラスフレーク、ガラス繊維、硫酸カルシウム等を添加してもよい。

【0059】これらの添加剤は、高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の合計重量の25重量%以下であることが好ましい。

20 【0060】本発明の有機質正特性サーミスタは、非動作時における初期抵抗が低く、その室温比抵抗値は $10^{-2} \sim 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であり、動作時における抵抗の立ち上がり急峻であり、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が6桁以上と大きい。

【0061】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例とともに示し、本発明を具体的に説明する。

＜実施例1＞熱硬化性高分子マトリックスとしてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名エビコート801）、変性アミン系硬化剤（油化シェルエポキシ社製、商品名エポメートB002）、低分子有機化合物としてパラフィンワックス（日本精蝋社製、商品名HNP-10、融点75℃）、導電性粒子としてフィラメント状ニッケルパウダ（INCO社製、商品名Type255ニッケルパウダ）を用いた。導電性粒子の平均粒径は2.2~2.8 μm 、見かけの密度は0.5~0.65g/cm³、比表面積は0.68m²/gである。

40 【0062】ビスフェノールA型エポキシ樹脂20g、変性アミン系硬化剤10g、パラフィンワックス15g（エポキシ樹脂と硬化剤の合計重量の0.5倍）、ニッケルパウダ180g（有機成分の合計重量の4倍）、トルエン20mlを遠心式分散機で約10分混合した。そして、得られた塗料状の混合物を厚さ30 μm のNi箔の電極の片面に塗布した後、もう一枚のNi箔電極で挟み込み、真鍮板に挟んでスペーサーを用いて全体で厚さ1mmとし、熱プレス機で加圧した状態で80℃で3時間加熱硬化させた。この電極が熱圧着されたシート状硬化物を直径1cmの円盤状に打ち抜き、有機質正特性サーミスタ素子を得た。このサーミスタ素子の概略断面図を図1

に示す。図1に示されるように、サーミスタ素子はNi箔から形成された電極11間に、低分子有機化合物と高分子マトリックスと導電性粒子とを含むシート状硬化物であるサーミスタ素体12を挟み込んだものである。

【0063】この素子を恒温槽内で室温(25℃)から120℃まで2℃/minで加熱、冷却し、所定の温度で、4端子法で抵抗値を測定して温度-抵抗曲線を得た。この結果を図2に示す。

【0064】初期室温抵抗(25℃)は $8.2 \times 10^{-3} \Omega$ ($6.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)、ワックスの融点75℃付近で抵抗値は急激に上昇し、抵抗変化率は10桁以上であった。抵抗が増加した後、さらに120℃まで加熱を続けても、抵抗の減少(NTC現象)は見られなかった。また、冷却時の温度-抵抗曲線は、加熱時のものと大きく変化することなく、ヒステリシスは十分小さいものであった。

【0065】<実施例2>熱硬化性高分子マトリックスとして不飽和ポリエステル樹脂(日本触媒製、商品名G-110AL)、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル(化薬アクゾ製、商品名カドックスB-75W)、低分子有機化合物としてペヘン酸(日本精化製、融点81℃)、導電性粒子として実施例1と同じフィラメント状ニッケルパウダ(INCO社製、商品名Type 255 ニッケルパウダ)を用いた。

【0066】不飽和ポリエステル樹脂30g、過酸化ベンゾイル0.3g、ペヘン酸15g、ニッケルパウダ180g、トルエン20mlを遠心式分散機で約10分混合した。そして、得られた塗料状の混合物を厚さ30μmのNi箔の電極の片面に塗布した後、もう一枚のNi箔電極で挟み込み、真鍮板に挟んでスペーサーを用いて全体で厚さ1mmとし、熱プレス機で加圧した状態で80℃で30分間加熱硬化させた。この電極が熱圧着されたシート状硬化物を直径1cmの円盤状に打ち抜き、有機質正特性サーミスタ素子を得た。そして、この素子の温度-抵抗曲線を実施例1と同様にして得た。この結果を図3に示す。

【0067】初期室温抵抗(25℃)は $5.0 \times 10^{-3} \Omega$ ($3.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)、ペヘン酸の融点81℃付近で抵抗値は急激に上昇し、抵抗変化率は8桁以上であった。抵抗が増加した後、さらに120℃まで加熱を続けても、抵抗の減少(NTC現象)はほとんど見られなかった。また、冷却時の温度-抵抗曲線は、加熱時のものと大きく変化することなく、ヒステリシスは10℃程度で十分小さいものであった。ヒステリシスは、温度-抵抗曲線のグラフ上での動作前と動作後のカーブの接線を引きその交点を動作温度とし、同様にして降温時の温度-抵抗曲線から動作温度を求め、両者の動作温度の差(絶対値)をヒステリシス度とした。

【0068】<実施例3>実施例1において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキ

シ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、ポリアミノビスマレイミドブレポリマー(チバガイギー製、商品名ケルイミドB601)20g、ジメチルホルムアミド10gを用い、150℃で1時間、180℃で3時間硬化させた他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例1のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0069】<実施例4>実施例1において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、ポリウレタン(日本ポリウレタン工業製、商品名コロネット)30gを用い、100℃で1時間硬化させた他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例1のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0070】<実施例5>実施例1において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、フェノール樹脂(住友ベークライト製、商品名スミコンPM)30gを用い、120℃で3時間硬化させた他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例1のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0071】<実施例6>実施例1において、熱硬化性高分子マトリックスとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性アミン系硬化剤の代わりに、シリコーンゴム(東芝シリコーン製、商品名TSE3221)30gを用い、100℃で1時間硬化させた他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行ったところ、実施例1のサーミスタ素子と同等の結果が得られた。

【0072】<比較例1>パラフィンワックスを用いず、エポキシ樹脂と硬化剤の合計重量の4倍のニッケルパウダを配合した他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製した。そして、この素子の温度-抵抗曲線を実施例1と同様にして得た。この結果を図4に示す。

【0073】この素子の初期の室温抵抗(25℃)は $8.8 \times 10^{-3} \Omega$ ($6.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)で、80℃前後から徐々に抵抗が増加し、明確な転移温度が得られなかった。また、180℃で抵抗値は13Ωで、抵抗変化率は3.2桁と小さかった。

【0074】<比較例2>カーボンブラック(東海カーボン製、商品名トーカブラック#4500;平均粒径60nm、比表面積66㎡/g)を導電性粒子に用い、エポキシ樹脂と硬化剤とパラフィンワックスとの合計重量の0.3倍のカーボンブラックを配合した他は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を作製し、同様に評価を行った。

【0075】この素子の初期の室温抵抗(25℃)は7.2Ω ($56.5 \Omega \cdot \text{cm}$)で、ワックスの融点75℃

付近で抵抗値は上昇し、抵抗変化率は2.5桁であった。

【0076】また、上記のカーボンブラックの配合量を混合物に対し0.5重量倍に増加すると、室温抵抗を下げる事ができたが、抵抗変化率はさらに減少した。これにより、スパイク状の突起を持つ導電性粒子の効果は明らかである。

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、室温抵抗が十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、抵抗増加後のNTC特性が見られず、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタを提供する*

*ことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機質正特性サーミスタ素子の概略断面図である。

【図2】実施例1のサーミスタ素子の温度-抵抗曲線である。

【図3】実施例2のサーミスタ素子の温度-抵抗曲線である。

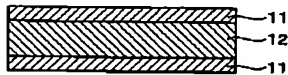
【図4】比較例1のサーミスタ素子の温度-抵抗曲線である。

【符号の説明】

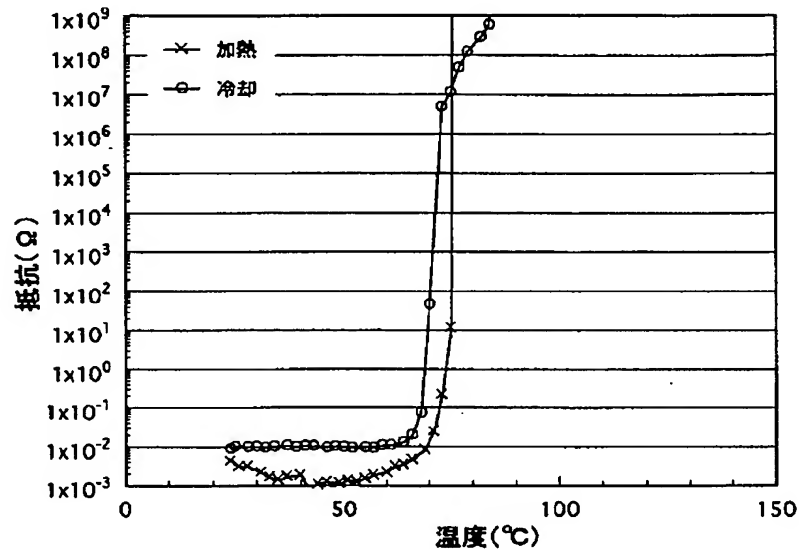
11 電極

12 サーミスタ素体

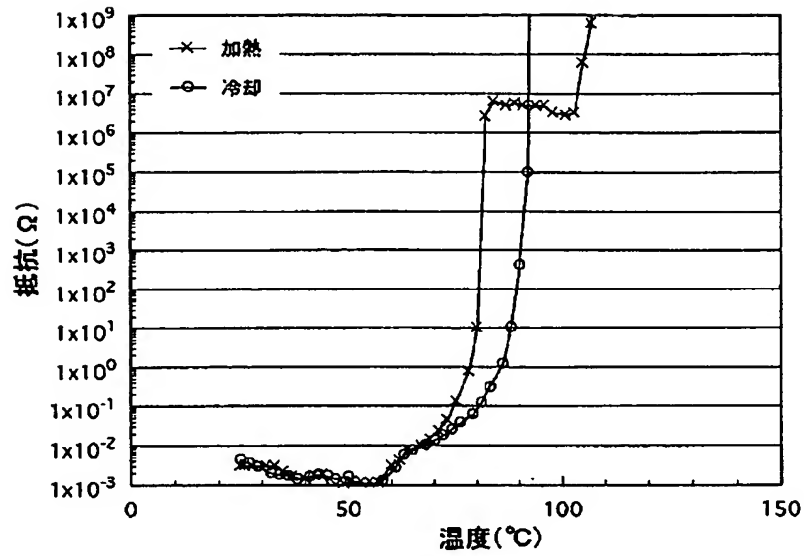
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

